

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52—105587

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 J 35/04 //  
B 01 D 53/34

識別記号

⑥日本分類  
13(9) G 02  
13(7) A 11

庁内整理番号  
6703—4A  
7305—4A

④公開 昭和52年(1977)9月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④触媒担体

①特 願 昭51—22847  
②出 願 昭51(1976)3月3日  
⑦発 明 者 岡本邦夫  
西尾市下羽角町岩谷14番地株式  
会社日本自動車部品総合研究所  
内  
同 内藤準一郎  
西尾市下羽角町岩谷14番地株式

⑦発 明 者 浅野満  
西尾市下羽角町岩谷14番地株式  
会社日本自動車部品総合研究所  
内  
⑧出 願 人 株式会社日本自動車部品総合  
研究所  
西尾市下羽角町岩谷14番地

会社日本自動車部品総合研究所  
内

明 細 書

1 発明の名称

触媒担体

2 特許請求の範囲

細長の形状を有する多数個の $\alpha$ -アルミナ粒子を有し、この多数個の $\alpha$ -アルミナ粒子が互いに密み合つて網目状構造になつている $\alpha$ -アルミナから構成されていることを特徴とする触媒担体。

3 発明の詳細な説明

本発明は特に高温で使用する場合の触媒担体に關するもので、高比表面積、軽微比重、高強度の特性を有する。本発明の用途は例えばエンジン近くで使用する排気浄化用触媒担体として好適である。

従来、自動車排気ガス浄化用触媒のうち、粒状触媒担体は、一般に比表面積が大きく、微比重の軽い、それについて強度のあることを特徴とした $\gamma$ -アルミナからのものがほとんどであつた。しかしながら、これらの $\gamma$ -アルミナ担体は使用中に高温にさらされると $\alpha$ -アルミナに変態し、それ

に伴い比表面積が激減し、同時に強度も激減し、それに伴い摩耗、触媒劣化等の不具合を生じる。しかも近來、今までの酸化触媒1層で処理していたものが、NOxの規制に伴い酸化一還元の2段触媒の方向に進みつつあることから、よりエンジンサイドに近づく傾向にある。中にはエンジンのエキゾーストマニホールド内に触媒を配置する方式すらある。このため触媒層はより高温になり、前記不具合を起こす可能性がある。そこで、 $\gamma$ - $\alpha$ に変態する際に起こる物性変化に起因している前記不具合を解消する方法としては、アルミナの最も安定した結晶構造である $\alpha$ -アルミナを用いて $\gamma$ -アルミナに近似した性状を有する担体を開発すれば良いことになる。以上の背景で、従来の $\alpha$ -アルミナ担体の性状およびその製造方法を以下に示す。

(A)水酸化アルミニウム( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )を出発原料として、これを500～700℃で仮焼して活性アルミナ( $\gamma$ -アルミナ等)とし、この活性アルミナ粉末に結合剤等を混合して造粒した後、

1400~1600℃の高温で焼成、焼結して強度の高い $\alpha$ -アルミナ担体を製造する。

(B)(A)の出発原料を1200~1300℃の高温で仮焼して、 $\alpha$ -アルミナの粉末を得る。この $\alpha$ -アルミナ粉末に結合剤等を混合して造粒した後、1400~1600℃の高温で焼成焼結させて強度の高い $\alpha$ -アルミナ担体を製造する。

上記(A)、(B)による $\alpha$ -アルミナ担体を電子顕微鏡で観察したところ、いずれも $\alpha$ -アルミナを構成する $\alpha$ -アルミナ粒子の形状は、六角状あるいは球状の定形形状を有しており、しかもそれら粒子が緻密に配列構成されていた。この粒子形状が上記欠点の主要原因で、例えば上記の(B)について説明すると(B)の出発原料である水酸化アルミニウムの粒子形状が電顕観察によると六角状の定形形状を有しており、1300℃仮焼後の $\alpha$ -アルミナ粉末の $\alpha$ -アルミナ粒子形状も収縮した六角形状のものと、球状に近似した定形形状を有していた。そこで本粉末を造粒化して焼成する場合、造粒物の強度をもたせるために $\alpha$ -アルミナ粒子を強固

に結合させなければならない。このためには前記したように粒子形状が定形のために粒子接点や面接点あるいは球状物の接点等で接するので、かなり高温で焼結させるか、または強固な結合剤の力を借りて焼成させなければならない。以上のことが、比表面積を下げ、高比表面積を上げ、細孔容積を下げる結果となる。このように比表面積が下がる担体に担持する触媒(例えば白金、酸化銅等)が担持しにくくなり、また細孔容積が下がって高比表面積が上がると担体の比容積が上がり、排気ガス浄化用触媒としては満足な初期活性が得られない。

従つて、自動車排気ガス浄化用触媒担体に要求される $\alpha$ -アルミナの性状とは大きくかけ離れ不適当であり、一般に自動車排気ガス浄化用触媒担体には使用されていないのが現状である。

本発明は上記の点に鑑み、 $\alpha$ -アルミナを構成する $\alpha$ -アルミナ粒子の形状が問題となつていることから、その $\alpha$ -アルミナ粒子の形状を変えることを基本思想として本発明に到達した。

即ち、本発明は $\alpha$ -アルミナを構成する~~粒子~~ <sup>粒子</sup>を針状、繊維状

~~を構成する~~  $\alpha$ -アルミナ粒子を針状、繊維状等の細長形状にし、この細長形状の $\alpha$ -アルミナ粒子を互いに絡み合せて網目状構造にした $\alpha$ -アルミナで触媒担体を構成することを特徴とするものである。

そして、本発明によれば、 $\alpha$ -アルミナ粒子が互いに絡み合っていることから、 $\alpha$ -アルミナ粒子が緻密に整然配列している従来の $\alpha$ -アルミナよりなる触媒担体(以下、従来の担体と目えればこの担体を意味する)に比べて強度が高く、しかも $\alpha$ -アルミナ粒子が互いに絡み合つて網目状構造になつていことから、 $\alpha$ -アルミナ粒子間の空隙が従来の担体比べて多くなり、このため細孔容積が大きく高比表面積が軽くなる。また、本発明では $\alpha$ -アルミナを構成する $\alpha$ -アルミナ粒子の形状が細長形状を有しているため、従来の担体比べて比表面積が大きくなる。

本発明における触媒担体の形状は後述する実施例のごとく粒状でもよく、蜂の巣状構造でもよく、形状は限定されない。また、本発明触媒担体は本

発明の $\alpha$ -アルミナのみで構成されている担体は勿論のこと、磁器(例えばコシライト等)の表面に本発明の $\alpha$ -アルミナをコーティングした担体も含まれる。

次に、本発明触媒担体を安価に得る概略的製造方法を説明する。まず、化学式 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ で示されるギブサイトの粉末を適量の結合剤(水有機バインダー等)を用いて造粒化し、この造粒物を水熱処理(好ましくは圧力媒体として水を用いたオートクレーブ等)することで、造粒物を化学式 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ で示されるペーマイトにする方法である。本方法を実施した造粒物はX線分析の結果完全なペーマイト結晶構造をとり、しかも電子顕微鏡で観察したところ、その粒子形状は複雑な細長形状を有し、これらは互いに絡み合つて網目状構造になつていた。この時点で目的の第1段階である粒子形状の変更が満足されたので、更に上記造粒物を $\alpha$ 化した時の性状を調べるため、まず高温仮焼(1100℃)してペーマイトを $\alpha$ -アルミナに変換させたとこ、要求仕様のうち強

度のみが不満足であつた(7kg)。これは粒子間の結合が不十分であるためで他の性状を余り落とさずもう少し高温(1200℃)で焼成したところ所望の強度(15kg以上)が得られた。

以下実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、以下の実施例は何等本発明に制限を加えるものではない。

#### 実施例(I)

粒子径約40μのギブサイト( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )1kgに、ボールミールで粒子径約3μまで粉碎したキブサイト1kgを加えよく混合する。これを第1原料とする。次に第1原料を混合しながら少量ずつメチルセルローズ1wt%水溶液30.8gを加えよく混合する。この混合材料を押し出し機によつてチップにした後、転動造粒法によつて粒径が3~4mmの粒状にする。これを第2原料とする。この第2原料を乾燥機で60℃で2時間、120℃で6時間と2段乾燥を行なつた後、オートクレーブ中に入れて240℃-35kg/cm<sup>2</sup>の条件で4時間水熱処理を行い、上記ギブサイトをベーマ

したキブサイト1kgを加えよく混合する。これを第1原料とする。次に第1原料を混合しながら少量ずつ水270gを加えよく混合する。この材料を上記実施例Iに記した方法と同じ方法で造粒し、またベーマイトをα-アルミナまで変態させるとともに半融させる。

#### 実施例II

ボールミールで粒子径3μまで粉碎したギブサイト2kgにメチルセルローズ1%水溶液30.8gを加えよく混合する。この材料を上記実施例Iに記した方法と同方法で造粒し、またベーマイトをα-アルミナまで変態させるとともに半融させる。

#### 実施例III

ボールミールで粒子径3μまで粉碎したギブサイト2kgに水270gを加えよく混合する。この材料を上記実施例Iに記した方法と同方法で造粒し、またベーマイトをα-アルミナまで変態させるとともに半融させる。

次に、本発明の触媒担体がいかに優れているかを示すため、前記従来のγ-アルミナ担体、担体

トにした後に600℃で2時間焼成し、メチルセルローズを焼失させ且つベーマイトをγ-アルミナに変態させる。これを第3原料とする。この第3原料を電気炉で1200℃で2時間焼成しγ-アルミナをα-アルミナに変態させるとともに半融させる。上記のオートクレーブによる水熱処理を行なう前のギブサイトよりなる粒状の触媒担体を電子顕微鏡で観察したところ、第1図に示すごとく、ほぼ定形形状を有する多数個のα-アルミナ粒子1が密に整然と配列されていた。なお、1はα-アルミナ粒子を構成する微細な粒子を示し、2は担体を示す。また、上記の方法で製造した粒状のα-アルミナよりなる触媒担体を電子顕微鏡で観察したところ、第2図に示すごとく、細長形状を有する多数個のα-アルミナ粒子1が互いに絡み合つて網目状構造になつていた。なお、3は空隙である。

#### 実施例IV

粒子径約40μのギブサイト( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )1kgに、ボールミールで粒子径約3μまで粉碎し

(A)、および担体(B)を以下比較例として記載する。  
比較例I

ギブサイトを出発原料として、これを500~700℃で仮焼して得たγ-アルミナ2kgにセルローズ800gを加えよく混合する。これを第1原料とする。アルミナゾル600gに水1000ccを加え、よく混合する。これを第1溶液とする。第1原料を混合しながら、少量ずつ第1溶液を加えてよく混合する。この材料を押し出し機によつてチップにした後、転動造粒法によつて粒径が3~4mmの粒状にする。次に、乾燥機で60℃で12時間、120℃で6時間と2段乾燥を行なう。次に、電気炉で500℃で2時間焼成し、更に600℃で2時間焼成して従来のγ-アルミナ触媒担体を得る。

#### 比較例II

ギブサイトを出発原料として、これを500~700℃で仮焼して得たγ-アルミナ2kgにセルローズ800gを加えよく混合する。これを第1原料とする。次に、アルミナゾル750gに水

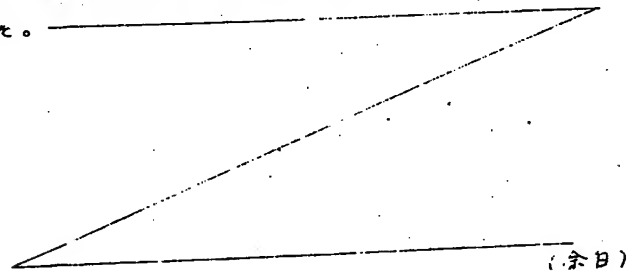
570 ccを加えて、よく混合する。これを第1溶液とする。第1原料をよく混合しながら、第1溶液を少量ずつ加えてよく混合する。この材料を押し出し機によつてチップにした後、転動造粒法によつて粒径が3~4mmの粒状にする。次に、乾燥機で60℃で12時間、120℃で6時間と2段階乾燥を行なう。次に電熱炉で1400~1600℃の高熱で2時間焼成、焼結して従来の触媒担体(A)を得る。

#### 比較例Ⅱ

ギアサイトを1200~1300℃の高熱で焼結して $\alpha$ -アルミナの粉末を得る。この $\alpha$ -アルミナ2kgにセルロース800gを加え、よく混合する。これを第1原料とする。次に、アルミナゾル750gに水570ccをよく加えて混合する。これを第1溶液とする。この後の製造過程は比較例Ⅰと同様である。このようにして、従来の触媒担体(B)を得る。

次に上記実施例Ⅰ~Ⅳの触媒担体と比較例Ⅰ~Ⅱの触媒担体との物理的性質を比較し、本発明の

効果を述べる。表1に実施例Ⅰ~Ⅳの触媒担体と比較例Ⅰ~Ⅱの触媒担体との高比重、表面積、圧縮強度、および細孔容積の測定値を示す。圧縮強度は万能式硬度計を用いて測定し、その測定要領は触媒担体を50個採取し個々の触媒担体をピストン状金剛石で圧縮して触媒担体が崩れる時の荷重(Kg)を測定し、50個の平均崩れ荷重を圧縮強度として測定した。表面積の測定要領は周知のBETの方式を用いた。また、高比重の測定要領は容量100ccのメスシリンダーに100ccの触媒担体を採取してこの100ccの触媒担体の重量を測定し、容量と重量の比の關係から測定した。また、細孔容積の測定は周知のボロシメータを用いた。



(余白)

表1

実施例	高比重 (g/cc)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	圧縮強度 (Kg)	細孔容積 (cc/g)
Ⅰ	0.73	28.1	20.7	0.46
Ⅱ	0.71	30.4	19.0	0.48
Ⅲ	0.74	29.3	20.4	0.45
Ⅳ	0.72	31.0	19.2	0.46
比較例Ⅰ (従来の $\gamma$ -アルミナ担体)	0.4~0.8	40~150	3~10	0.4~1.0
比較例Ⅱ (従来の担体A)	1.27	1.8	14.3	0.15
比較例Ⅲ (従来の担体B)	1.43	1.1	18.8	0.10

この表1から理解されるように、本発明の $\alpha$ -アルミナよりなる触媒担体は従来の $\gamma$ -アルミナよりなる触媒担体に比べて若干表面積の点で劣るが、他の物性値はほぼ同じか優れていることがわかる。即ち、従来の $\gamma$ -アルミナよりなる触媒担体に近い物性値を有している。また、本発明の触媒担体は従来の触媒担体(A)、(B)に比

べて格段に優れていることがわかる。これは言うまでもなく本発明触媒担体の構造に起因するものである。

#### 4 図面の簡単な説明

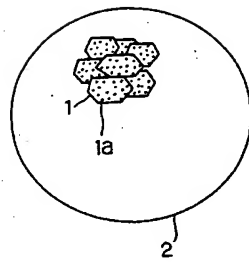
第1図は本発明触媒担体の出発原料であるギアサイトの組織構造を示す模式図、第2図は本発明触媒担体の組織構造を示す模式図である。

1...細長形状を有する $\alpha$ -アルミナ粒子。

Z字挿

特許出願人  
株式会社 日本自動車部品総合研究所  
代表者 北野多喜雄

第 1 図



第 2 図

